

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年9月30日 (30.09.2004)

PCT

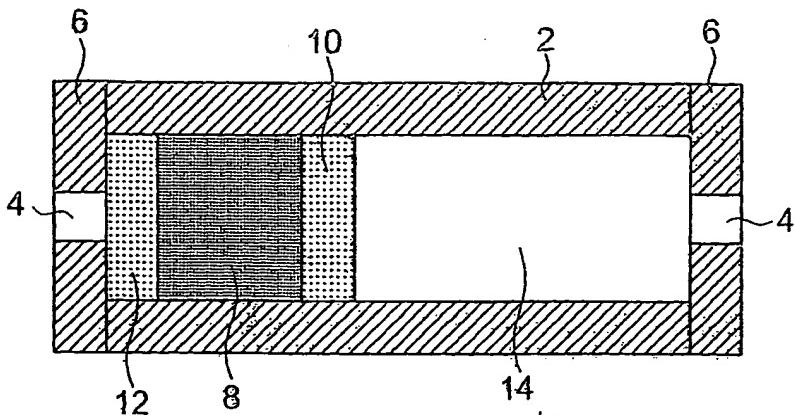
(10)国際公開番号
WO 2004/082828 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01J 47/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003674
- (22) 国際出願日: 2004年3月18日 (18.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-075650 2003年3月19日 (19.03.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本メジフィジックス株式会社 (NIHON MEDI-PHYSICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6620918 兵庫県西宮市六湛寺町9番8号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平野圭市 (HIRANO, Keiichi) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

/締約有)

(54) Title: TUBULAR COLUMN STRUCTURE

(54) 発明の名称: 筒状カラム構造



(57) Abstract: A tubular column structure formed by sealing an ion exchange resin in a tubular column capable of preventing problems with a conventional structure wherein solvent is hard to pass the resin due to an increase in flow resistance of solvent by the expansion of the resin and a column efficiency is lowered by clearances in the resin due to the shrinkage of the resin. A pair of filters (10) and (12) are disposed in the tubular column (2) so as to hold the ion exchange resin (8), and at least one of the filters is slidably installed along the inner peripheral surface of the tubular column. Thus, the volume of a space filled with the ion exchange resin can be increased according to the expansion of the ion exchange resin and decreased according to the shrinkage thereof.

(57) 要約: 本発明は、筒状カラム内にイオン交換樹脂を封入してなる筒状カラム構造であつて、樹脂の膨張により溶媒の流動抵抗が増大して樹脂に溶媒を通すことが困難となったり、樹脂の収縮により樹脂同士の隙間が生じてカラム効率が低下したりすることのない筒状カラム構造を提供することを目的とする。このため、本発明に係る筒状カラム構造は、イオン交換樹脂8を挟むように一对のフィルタ10、12を筒状カラム2内に配置する。また、少なくとも一方のフィルタを、筒状カラムの内周面に沿って滑動自在に設ける。これにより、イオン交換樹脂を充填した空間の容積がイオン交換樹脂の膨張に追随して増大するとともに、収縮に追随して減少する。

WO 2004/082828 A1



KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明細書

筒状カラム構造

5

技術分野

本発明は、筒状カラム内にイオン交換樹脂を封入してなる筒状カラム構造に関する。本発明に係る筒状カラム構造は、例えばイオン交換カラムや有機化合物標識反応に用いるカラム等に適用することができる。

10

背景技術

従来、カラム管内容量に対して100%の容量のイオン交換樹脂を均一に充填したイオン交換カラムに、極性が同じ溶媒を注入してもその溶媒の流動抵抗は 1 Kgf/cm^2 程度であるが、その後、極性の異なる溶媒をイオン交換カラムに注入するとイオン交換樹脂が膨張し、 150 Kgf/cm^2 の圧力をかけてもその溶媒が通らなくなる問題が発生していた。

また、イオン交換樹脂の膨張率を考慮に入れてイオン交換樹脂をカラムに充填した場合であって、極性の異なる溶媒をイオン交換カラムに注入した場合、その直後からイオン交換樹脂の膨張が始まるが、この場合はイオン交換樹脂が完全に膨張しても樹脂の密度が高くならないため溶媒の流動性は衰えない。しかしながら、極性の異なる溶媒によって膨張したイオン交換樹脂は、極性の異なる溶媒が流れ終えるとその場所で収縮するため、イオン交換樹脂同士の隙間が空くことにより、カラムでのイオン交換樹脂と溶媒との接触効率、反応効率が低下する問題が発生する。

ところで、フッ素放射性同位元素標識有機化合物（ ^{18}F 標識有機化合物）の製造にイオン交換樹脂を使用することが行われており、このようなイオン交換樹脂として、Nucl. Med. Biol. Vol. 17, No. 3, pp. 273-279 (1990) [非特許文献1] に記載されているメリフィールド樹脂を用いて調製された4-アミノピリジニウム樹脂がある。

上記4-アミノピリジニウム樹脂のピリジニウム塩は親水基であるため、この4-アミノピリジニウム樹脂は親水性が高く、極性が高い溶媒で膨潤を起こす。一方、極性が低い溶媒を通した場合には樹脂は収縮を起こす。

上述のように、4-アミノピリジニウム樹脂は溶媒の極性に応じて膨潤状態が変化する。カラムに充填した樹脂が膨潤を起こすと、このカラムに溶液を通す際に背圧が高くなり、流動性が悪化する。一方、樹脂が収縮を起こすと、カラム効率の低下を引き起こす。

これに対し、前述の文献NucI. Med. Biol. Vol. 17, No. 3, pp. 273-279 (1990)では、4-アミノピリジニウム樹脂の流動特性を改善するために、纖維状陽イオン交換樹脂をカラムに添加している。しかし、纖維状陽イオン交換樹脂の添加により、カラムの製造コストが高くなる。また、纖維状陽イオン交換樹脂の配合割合を低く、すなわち4-アミノピリジニウム樹脂の配合割合を高くし、 $[^{18}\text{F}]$ フッ化物イオンの捕集率を高くすると、基質との反応に寄与しない $[^{18}\text{F}]$ フッ化物イオンが結合した樹脂の比率が高くなり、反応収率が低下する欠点がある。

また、特開平8-325169号公報〔特許文献1〕には、 ^{18}F 標識有機化合物の製造に用いるイオン交換樹脂として、ホスホニウム樹脂を使用することが記載されている。このホスホニウム樹脂は、親水性が低いため、水、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒に対する膨潤度が低い。

例えば、従来の市販のメリフィールド樹脂から合成した4-アミノピリジニウム樹脂（活性基；ピリジニウム塩含有量1.2mmol/g）の溶媒取込量は、アセトニトリルの場合0.6g/gであり、水の場合1.1g/gである。これに対して、活性基としてホスホニウム塩を0.5~1.6mmol/gの範囲内で含有するホスホニウム樹脂の溶媒取込量は、アセトニトリルの場合0.3g/g以下であり、水の場合0.5g/g以下である。

さらに、上記ホスホニウム樹脂は、樹脂上のホスホニウム塩の密度が低いので、極性溶媒の流動を妨げる立体障害が少ない。このため、カラムの背圧の上昇が防止され、極性溶媒の流動性が良好である。また、ホスホニウム樹

脂は収縮も起き難いため、カラム効率の低下も起こし難い。このようにホスホニウム塩の含有量が0.5～1.6 mmol/gの範囲内であるホスホニウム樹脂は、取り扱い易く、カラム容器に充填して使用するのに適している。さらに、纖維状陽イオン交換樹脂を使用する必要が無いので製造コストを低減できる。また、纖維状陽イオン交換樹脂の混合による収率低下のおそれもないと記されている。

しかしながら、本発明者が特許文献1に記載されたのと同種のホスホニウム樹脂を入手し実験を行ったところ、極性の異なる溶媒を流すと樹脂が約2倍に膨張したため、150 kg/cm²の圧力をかけても溶媒が流れないとが確認された。

イオン交換樹脂封入カラムにおける、イオン交換樹脂の膨張による溶媒の流通阻害に対して、特開平8-155207号公報〔特許文献2〕では、可動栓を活用して樹脂の膨張、収縮に追随するカラムが提案されている。しかし、このカラムでは前後の栓の間にイオン交換樹脂をほぼカラム一杯に封入するものであるため、樹脂の2倍もの膨張には追随できない恐れがある。また、可動栓はスプリングの力で移動するため、移動が頻繁に発生したり、大きな移動があったりすると、故障の発生も考えられる。特に、ガスの流通もあるカラム系ではシール性が低下し、洩れが生じることもあり得る。

Nucl. Med. Biol. Vol. 17, No. 3, pp.
20 273-279 (1990)

特開平8-325169号公報

特開平8-155207号公報

前述したように、制限されたリジットな空間に押し込められたイオン交換樹脂は、極性の異なる溶媒によって膨張する。その結果、溶媒の流動抵抗が増大し、溶媒を通すことが困難となる。

また、イオン交換樹脂の膨張係数を考慮に入れて調製されたカラムの場合、イオン交換樹脂が膨張した後、その場所で収縮したイオン交換樹脂同士の隙間が生じることにより、カラム効率が極端に低下する問題が生じる。

発明の開示

本発明は、前述した事情に鑑みてなされたもので、イオン交換樹脂を充填した空間の容積がイオン交換樹脂の膨張に追随して増大するとともに、収縮5に追随して減少することで、樹脂の膨張により溶媒の流動抵抗が増大して樹脂に溶媒を通すことが困難となったり、樹脂の収縮により樹脂同士の隙間が生じてカラム効率が低下したりすることを防止することが可能な筒状カラム構造を提供することを目的とする。

本発明者は、前記目的を達成するために銳意検討を行った結果、イオン交換樹脂を封入した筒状カラムにおいて、イオン交換樹脂を挟むように一对のフィルタが筒状カラム内に配置するとともに、上記フィルタの少なくとも一方に、イオン交換樹脂の膨張力によって移動が可能な機能と、イオン交換樹脂の収縮に合わせて溶媒やガスの力によって移動が可能な機能とを付与することにより、前記目的を達成できることを見出した。

15 本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、筒状カラム内にイオン交換樹脂を封入してなる筒状カラム構造であって、前記イオン交換樹脂を挟むように一对のフィルタが筒状カラム内に配置されているとともに、前記一对のフィルタの内の少なくとも一方のフィルタは、筒状カラムの内周面に沿つて摺動自在に設けられていることを特徴とする筒状カラム構造を提供する。

20 本発明の筒状カラム構造は、最大に膨張してもカラム容量以上にならない量のイオン交換樹脂を筒状カラム内に充填し、イオン交換樹脂の両側に設けた摺動可能なフィルタが移動することで、イオン交換樹脂が膨張した場合でもイオン交換樹脂の密度が保たれ、溶媒の流動抵抗を低く抑えることができる。また、イオン交換樹脂が膨張した後に収縮した場合は、溶媒やガス等の25 力でフィルタが移動し、隙間の空いた収縮した樹脂をかき集めながら最良のカラム状態に戻る。

以上のように、本発明の筒状カラム構造は、フィルタの摺動によって、イオン交換樹脂を充填した空間の容積がイオン交換樹脂の膨張に追随して増大

するとともに、収縮に追随して減少することで、樹脂の膨張により溶媒の流動抵抗が増大して樹脂に溶媒を通すことが困難となったり、樹脂の収縮により樹脂同士の隙間が生じてカラム効率が低下したりすることを防止することができる。本発明の筒状カラム構造は、イオン交換樹脂の膨張や収縮に柔軟5に対応することができ、しかもフィルタの移動に特殊な機械機能を必要とすることなく、詰まりが発生しない上にカラム効率を損なわないカラムを得ることができる極めてシンプルで高度な発明である。

図面の簡単な説明

10 図1は、本発明に係る筒状カラム構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

図2は、本発明に係る筒状カラム構造の使用例を示す縦断面図である。

図3は、図1の構造のカラムをラインに組み込んだ状態を示す説明図である。

15 図4は、本発明に係る筒状カラム構造の別の例を概略的に示す縦断面図である。

図5の(a)～(e)は、それぞれ本発明に係る筒状カラム構造のさらに別の例を概略的に示す縦断面図である。

20 図6は、本発明に係る筒状カラム構造のさらに別の例を概略的に示す縦断面図である。

図7は、本発明に係る筒状カラム構造のさらに別の例を概略的に示す縦断面図である。

図8は、本発明に係る筒状カラム構造のさらに別の例を概略的に示す縦断面図

25

発明を実施するための最良の形態

次に、図面を参照して本発明の実施の形態を説明するが、本発明は下記例に限定されるものではない。図1は本発明に係る筒状カラム構造の一例を示

す概略断面図である。

図1において、筒状カラム2の両端には、連通孔4を有する固定栓6が設けられ、筒状カラム2の内部には粒状のイオン交換樹脂8が封入されている。

該イオン交換樹脂8の前後にはフィルタ10および12がカラム2内周面に接觸した状態で配置されている。一方のフィルタ10は、鏡面に仕上げられたカラム2内周面に沿って自在に摺動できるように配置されている。他方のフィルタ12は、一方のフィルタ10と同様に摺動自在であってもよく、カラム2内周面に実質上固定されていてもよく、ある程度摺動抵抗を有するよう装着されていてもよい。

図1は、イオン交換樹脂8が収縮した状態であり、一方のフィルタ10と固定栓6との間には、収縮状態のイオン交換樹脂8の容積と同等か2～3倍容積の空隙14が形成されている。

図2は、図1の樹脂カラムをラインに組み込んだ様子を部分的に示している。樹脂カラムは縦方向に組み込まれ、連結管16、18が固定栓6、6に接続されている。そして、例えばA方向から^{[18]F}フッ化物イオンを含む水溶液をイオン交換カラムに注入し、C方向からその溶媒を流出させる。引き続き、B方向から極性の異なる溶媒を、ここでは例としてアセトニトリルを注入し、イオン交換カラムの脱水をすることとし、同じくC方向からその溶媒を流出させる。

本発明において、イオン交換樹脂の用語は、最も広い意味で用いられる。すなわち、本発明におけるイオン交換樹脂には、陽イオン交換樹脂（CER）、陰イオン交換樹脂（AER）、イオン遅滞樹脂（IRR）、相間移動触媒樹脂（PTC）等が包含される。

PTCの具体例としては、活性基をトリプチルホスホニウムとするホスホニウム樹脂（担体は架橋クロロメチルスチレンースチレン共重合体；特開平8-325169）、活性基をトリプチルメチルアンモニウムとするアンモニウム樹脂（担体は架橋クロロメチルスチレンースチレン共重合体）、活性基を4-ジメチルアミノピリジニウムとするピリジニウム樹脂（担体は架橋

クロロメチルスチレンースチレン共重合体、メリフィールド樹脂（非特許文献1）などが挙げられる。イオン交換樹脂の形態は、50～400メッシュの粒径の粒状体が好適に使用されるが、それ以外の粒径、纖維状のものでも使用可能である。

- 5 本発明におけるフィルタについては、例えばポリテトラフルオロエチレン製フィルタ、ポリエチレン製フィルタ、ポリプロピレン製フィルタ、焼結フィルタ、ガラスフィルタなどを用いることができるが、その孔径は使用する樹脂のメッシュサイズによって変える必要がある。例えば、400メッシュの樹脂の直径は63.5 μmであるため、50 μm以下の孔径のフィルタを選定する。また、50メッシュの樹脂の直径は508 μmであるため、50
10 0 μm以下の孔径のフィルタを選定する。したがって、適用できるフィルタの孔径は樹脂のサイズによって異なるが、通常は10～500 μm程度の孔径のフィルタとする。

また、フィルタの厚みは、カラムの直径の1/15～1/1の範囲とする
15 か、1.5 mm以上とすることが適當である。さらに、フィルタの直径は2 mm以上とすることが適當である。フィルタの最も好ましい例としては、直
径6 mm、厚み2 mm、孔径10 μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルタが挙げられる。フィルタは製作が可能であれば、三角形、四角形、多角形、円形等の任意の形状とすることができます。

- 20 筒状カラムの材料については、100℃付近でも形状が著しく変化せず、熱を伝える性質を持ち合わせる金属、プラスチック、ガラスなどで、例えば鉄、銅、ステンレス鋼、グラッシーカーボン、炭素、珪素、チタン、銀、ポリエチレン、ポロプロピレン、ポリエーテルエーテルケトンなどが挙げられる。また、これ以外の材料であっても、溶媒の浸襲等を考慮に入れて選定された
25 材料を用いることができる。筒状カラムの内面は、フィルタの摺動抵抗を低くするために鏡面仕上げを施すことが望ましい。筒状カラムの製作方法としては、旋盤等の機械を用いて穴を開けたり、削ったり、ねじ山を加工したりする方法を探ることができる。また、筒状カラム管は製作が可能であれ

ば、三角形、四角形、多角形、円形等の任意の形状とすることができます。

図3は、図1の筒状カラムを¹⁸F標識有機化合物の製造ラインに組み込んだ例である。図3において、51はターゲットボックス、52はターゲット水容器、53はシリングポンプ、54は3方バルブ、55は標識反応用樹脂カラム、56は回収容器、57はシリングポンプ、58はアセトニトリル容器、59は3方バルブ、60は3方バルブ、61は廃液容器、62はトリフレート容器、63は3方バルブ、64は3方バルブ、65は陽イオン交換樹脂カラム、66は無菌水容器、17はシリングポンプ、68は3方バルブ、69は3方バルブ、20は精製カラムを示す。

10 詳述は避けるが、標識反応用樹脂カラム55が本発明筒状カラム構造になされ、原料の[¹⁸F]水を含む¹⁸O-水はターゲットボックス51に仕込まれ、陽イオン交換樹脂カラム65で加水分解が行われて、目的の[¹⁸F]-2-デオキシ-β-D-グルコース(¹⁸F-FDG)が精製される。

15 図1～3の筒状カラムの使用状況について、[¹⁸F]イオンの捕集、グルコースの¹⁸F標識([¹⁸F]-2-デオキシ-β-D-グルコース)の例によって説明する。

1. カラム55の中には、前記のホスホニウム樹脂0.2mLが封入されている。

2. ¹⁸O-水にプロトン照射されて製造された10mLの[¹⁸F]H₂O

20 がカラム55に通され、¹⁸Fイオンが樹脂に捕集される。

3. 樹脂へのフッ素の捕集が完了した状態では、樹脂は充填したときと同じ状態で、樹脂の容積は変化しない。

4. ヘリウムガス、窒素ガス等をカラムに導入し、樹脂から¹⁸O-水を排出させる。この水は、次なる再使用のために回収される。

25 5. 次に、脱水されたアセトニトリルをカラム55に注入する。

6. すると、アセトニトリルと接触した樹脂には、水では入り込めない樹脂の隙間にアセトニトリルが浸透し、樹脂が膨張を始める。

7. さらに、アセトニトリルがカラム内を下流に進むに連れ、アセトニトリ

ルと樹脂が次々と接触膨張し、樹脂が2倍程度膨張し、カラム一杯まで樹脂が広がる。フィルタは樹脂の膨張に押され、カラム内を摺動し、固定栓に近く。これにより、樹脂層の圧密化は避けられ、アセトニトリルの流動抵抗は殆ど上昇することなく、反応が継続される。

- 5 8. 水はアセトニトリルに無限に溶解するため、無水アセトニトリルの適量を樹脂に接触させることで、樹脂の持つ水分が脱水される。
9. 0. 2 c c のイオン交換樹脂に対して約5倍量のアセトニトリルを接触させると、樹脂中の水分が減少し樹脂の収縮が始まり、さらに、約5倍量のアセトニトリルを樹脂に接触させると樹脂の収縮が終了する。この際、樹脂層に隙間が生じるように働くが、アセトニトリルに押されて、フィルタはカラム内を摺動し、元の位置に戻ろうとする。したがって、樹脂層に隙間が生じてイオン交換の反応効率が落ちることはない。
10. 最後に、アセトニトリルと共にT A T M (1, 3, 4, 6-テトラ-O-アセチル-2-O-トリフルオロメタンスルホニル- β -D-マンノピラノース) を通過させることにより、求核置換反応でT A T Mが¹⁸F標識され、最終的に加水分解されて¹⁸F-F D G ([¹⁸F]-2-デオキシ- β -D-グルコース) が精製される。

- ここで、本発明に係る筒状カラム構造の可動式フィルタが有効に作用し、イオン交換樹脂の膨張に合わせて筒状カラムの空間内で上方向に移動するが、
- 20 樹脂の密度は保たれたままであるため、溶媒の流動抵抗は高くはない。すなわち、詰まりが生じない。

- 溶媒をある程度注入し、イオン交換樹脂の膨張が限界まで達した以降は、イオン交換樹脂の収縮が始まる。これは、イオン交換樹脂中の水分が脱水されることによるものであるが、さらに注入されるアセトニトリルによって引き起こされる樹脂の収縮と、アセトニトリルの圧力によって可動式フィルタが下方へ押し戻されるタイミングとが同じとなる。その結果、一旦膨張し体積が増えた後に、脱水に伴い収縮するイオン交換樹脂にもフィルタは柔軟に対応し、均一に充填された元の状態にまで戻されることとなり、きちんとし

たカラム効率を確保することができる。

図4は、本発明筒状カラム構造の別の例を示す。筒状カラム2の内部には粒状のイオン交換樹脂8が封入されている。該イオン交換樹脂8の前後にはフィルタ10および12が図1の例と同様の状態で配置されている。筒状カラム2の外周面には雄ネジ20が付され、ラインとつなぐコネクト管22は端部に雌ネジ24が施されている。固定栓6は筒状カラム2とコネクト管22との間に挟持され、直接筒状カラム2に固着されてはいない。

図5(a)～(e)は、それぞれ本発明筒状カラム構造のさらに別の例を示す。筒状カラム2の内部には粒状のイオン交換樹脂8が封入されている。該イオン交換樹脂8の前後にはフィルタ10および12が図1の例と同様の状態で配置されている。これらの筒状カラム構造は、樹脂、フィルタの安定保持と、ラインへの接続、反応効率を考慮して作製される。

図6は、本発明筒状カラム構造のさらに別の例を示す。筒状カラム2の内部には粒状のイオン交換樹脂8が封入されている。該イオン交換樹脂8の前後にはフィルタ10および12が図1の例と同様の状態で配置されている。本例は、固定栓を持たない構造となされている。図中26はコネクト管28と筒状カラム2との間のパッキングである。

図7は、本発明筒状カラム構造のさらに別の例を示す。筒状カラム2の内部には粒状のイオン交換樹脂8が封入されている。該イオン交換樹脂8の前後にはフィルタ10および12が図1の例と同様の状態で配置されている。本例では、一方のフィルタ12は外縁に鍔部13が形成され、筒状カラム2とコネクト管30との間に挟持され、摺動はすることなく、固定栓の機能を兼ね備えている。

図8は、本発明筒状カラム構造のさらに別の例を示す。筒状カラム2の内部には粒状のイオン交換樹脂8が封入されている。該イオン交換樹脂8の前後にはフィルタ10および12が図1の例と同様の状態で配置されている。本例では、筒状カラム2はパッキング機能を合わせ持っている。また、図中32は固定栓を兼ね、筒状カラム2を収容して他方のコネクト管34とねじ

込み連結されるコネクト管である。この例の筒状カラム2は、コネクト管3
2の中に包持されるものとなされているので、ポリエーテルエーテルケトン
樹脂のようなプラスチックで製しても強度上不利になることはない。

請求の範囲

- 1) 筒状カラム内にイオン交換樹脂を封入してなる筒状カラム構造であって、前記イオン交換樹脂を挟むように一对のフィルタが筒状カラム内に配置されているとともに、前記一对のフィルタの内の少なくとも一方のフィルタは、筒状カラムの内周面に沿って摺動自在に設けられていることを特徴とする筒状カラム構造。
5
- 2) 前記筒状カラムの内周面に沿って摺動自在に装着されているフィルタは、イオン交換樹脂の膨張および収縮に追随して摺動することを特徴とする請求項1に記載の筒状カラム構造。
10
- 3) イオン交換樹脂は、粒状イオン交換樹脂および／または纖維状イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の筒状カラム構造。
15
- 4) イオン交換樹脂の収縮時において、イオン交換樹脂の収縮時の容積と同等以上の容積の空隙が筒状カラム内に形成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の筒状カラム構造。

Fig. 1

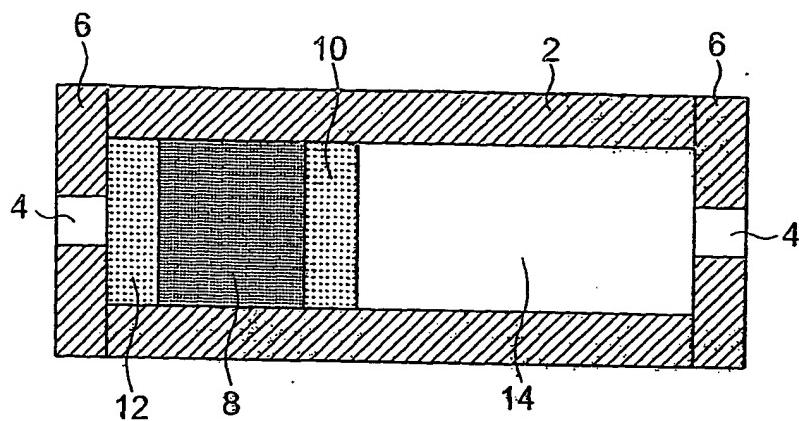


Fig. 2

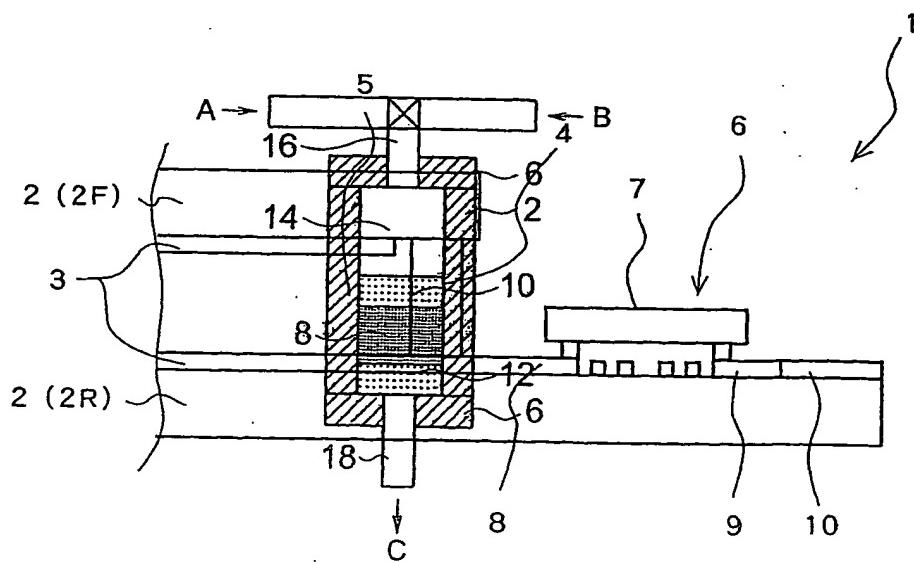


Fig. 3

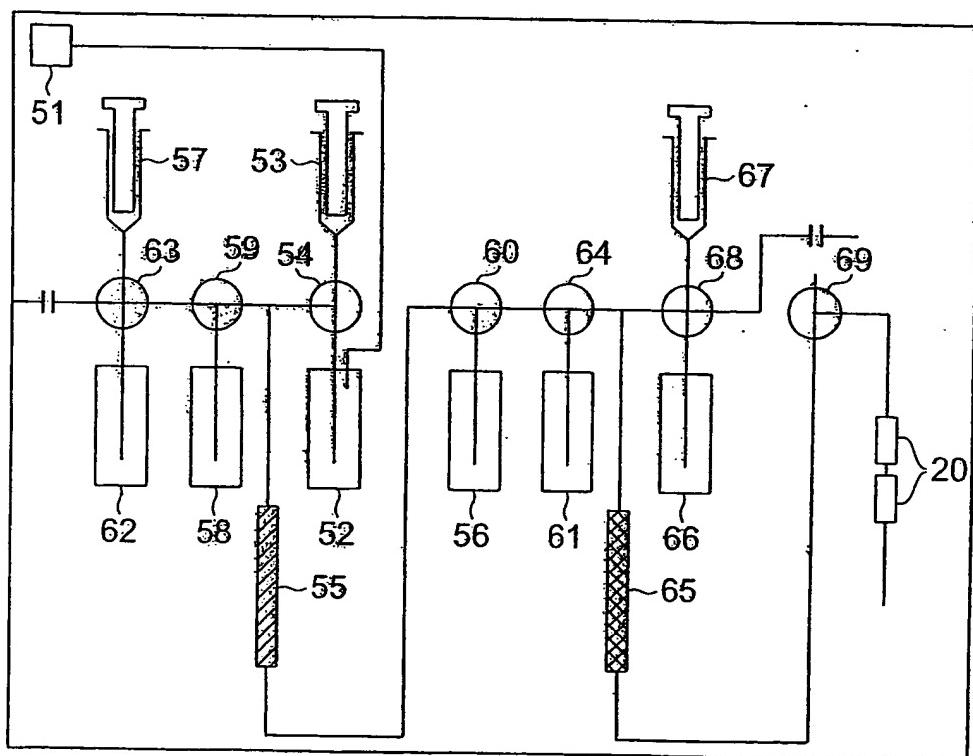


Fig. 4

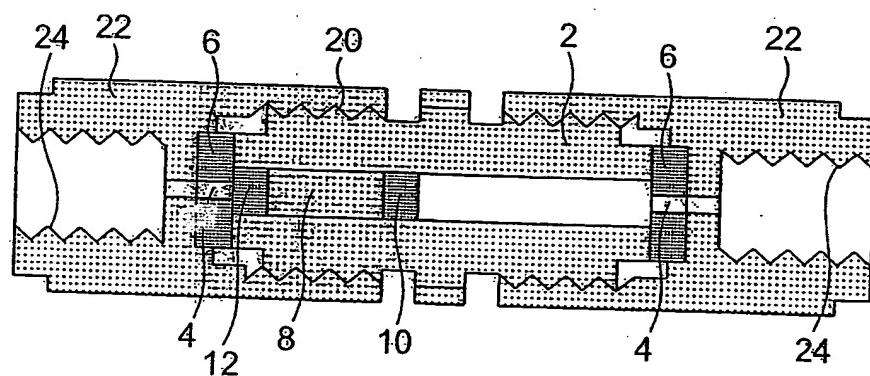


Fig. 5

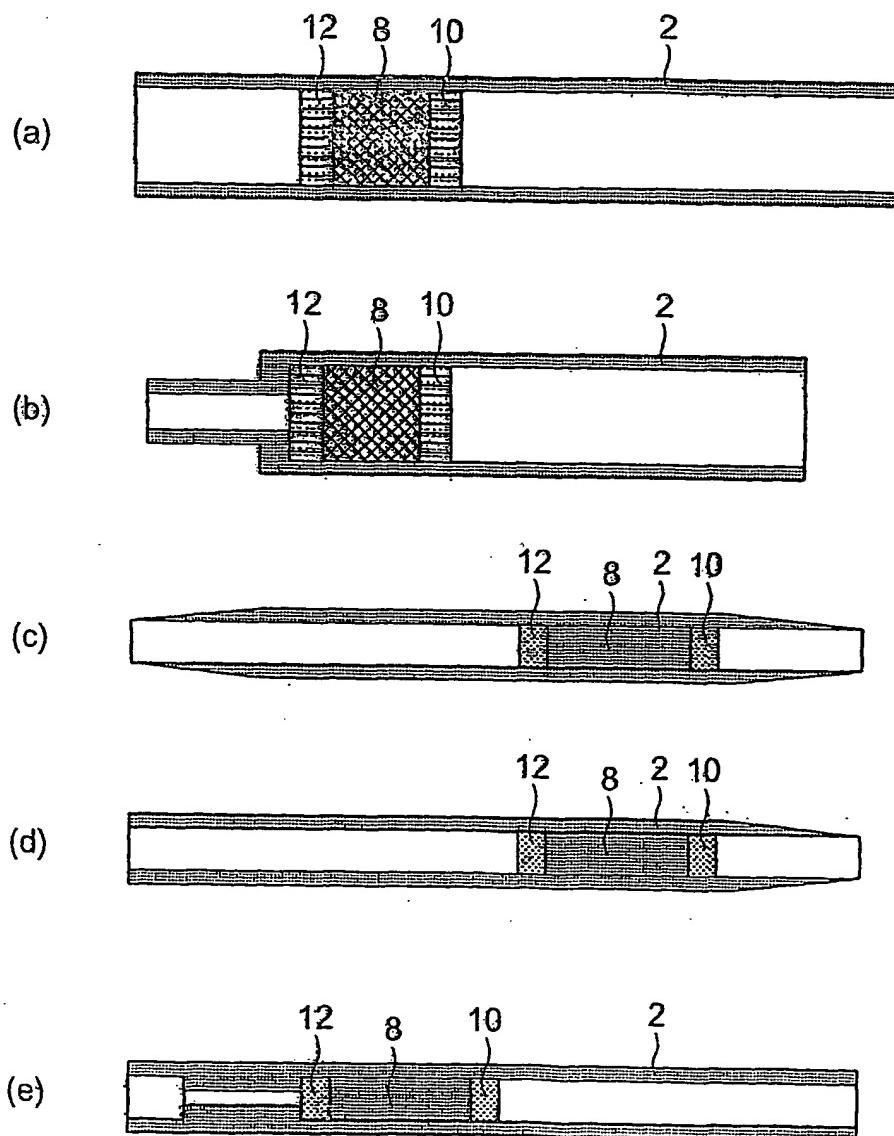


Fig. 6

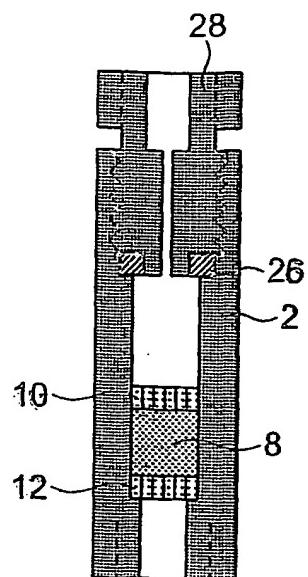


Fig. 7

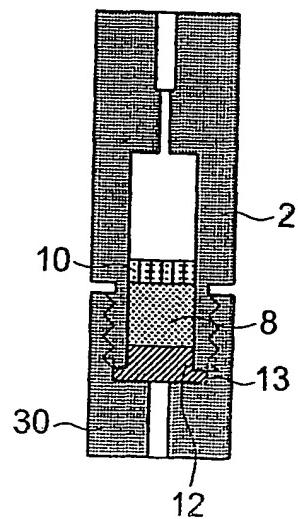
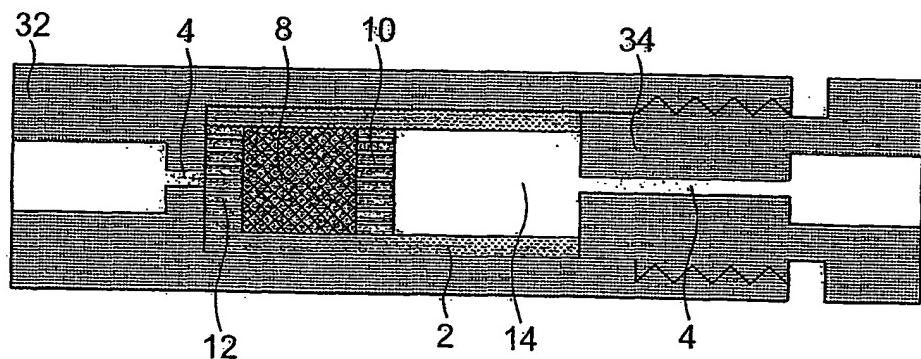


Fig. 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B01J47/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B01J47/02, C02F1/42Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-252576 A (Organo Corp.), 18 September, 2001 (18.09.01), Claims; Par. Nos. [0020] to [0022]; Fig. 1 (Family: none)	1-4
A	EP 0016408 A (SPIEGL K), 01 October, 1980 (01.10.80), Claims; drawings & US 4332678 A & DE 2910869 A & JP 56-150579 A	1-4
A	WO 96/28252 A1 (USF LTD), 19 September, 1996 (19.09.96), Claims & EP 0814908 A1 & JP 11-501570 A	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2004 (08.06.04)Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/003674

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' B01J47/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' B01J47/02, C02F1/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-252576 A (オルガノ株式会社) 2001.09.18 特許請求の範囲, [0020]-[0022], 図1 (ファミリーなし)	1-4
A	EP 0016408 A (SPIEGL K) 1980.10.01 特許請求の範囲, 図 & US 4332678 A & DE 2910869 A & JP 56-150579 A	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.06.2004

国際調査報告の発送日

22.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

齊藤 光子

4D 3030

電話番号 03-3581-1101 内線 6429

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 特許請求の範囲	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 96/28252 A1 (USF LTD) 1996. 09. 19 & EP 0814908 A1 & JP 11-501570 A	1-4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.